

DEVELOPER AND MANUFACTURE THEREOF

Patent number: JP6027728
Publication date: 1994-02-04
Inventor: HAYASHI TOKUHIRO; YOSHIMURA KANJI; MARUTA MASAYUKI
Applicant: KAO CORP
Classification:
- **international:** G03G9/087; G03G9/113
- **european:**
Application number: JP19920207312 19920709
Priority number(s): JP19920207312 19920709

Report a data error here

Abstract of JP6027728

PURPOSE: To provide a developer without deteriorating its productivity, which is improved as to fluctuation in specific charge so as to be capable of stably keeping an amount of electrification throughout its life and from the initial stage of use and which is improved also in fluidity so as to be particularly excellent in preventing blocking and capable of maintaining high picture quality over a long period of time. **CONSTITUTION:** A method of manufacture of a developer comprises admixing a carrier with inorganic particles, attaching the inorganic particles thereby to the surface of the carrier, and electrostatically mixing and attaching a toner to the carrier surface; the main component of the binding resin of the toner is a polyester prepared by condensation copolymerization of a specific polyester, a carboxylic acid having a valence of three or more or its derivative, and/or an alcohol having a valence of three or more, the polyester containing a diol component expressed by the formula.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-27728

(43) 公開日 平成6年(1994)2月4日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087			
	9/113			
			G 0 3 G	9/08
				3 3 1
				3 8 1
				9/10
				3 4 1
			審査請求	未請求 請求項の数10(全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平4-207312
(22) 出願日 平成4年(1992)7月9日

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72) 発明者 林 徳広
和歌山県和歌山市園部1030-13
(72) 発明者 吉村 寛二
和歌山県和歌山市西浜1450番地 233号室
(72) 発明者 丸田 将幸
大阪府阪南市貝掛102-29
(74) 代理人 弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 現像剤およびその製造方法

(57) 【要約】

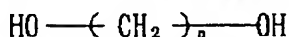
【構成】 キャリアーと無機微粒子を混合することによりキャリアー表面に無機微粒子を付着させた後、該キャリアー表面にトナーを静電的に混合付着させる現像剤の製造方法であって、該トナーの結着樹脂の主成分が、特定のポリエステルと、3価以上のカルボン酸またはその誘導体および/または3価以上のアルコールとを共縮重合させたポリエステルであって、一般式(1)で表されるジオール成分を含有することを特徴とする現像剤の製造方法、並びに、該製造方法により得られる現像剤。

【効果】 本発明によると、従来法とは異なり、現像剤の生産性を損なう事なく得られた現像剤は比電荷の変動が改良され、現像剤ライフ全般に渡って、初期使用時から帯電量を安定に維持できる。また流動性も改善され、特にブロッキングの発生防止に優れ、長期に渡って高画質を維持することができる。

1

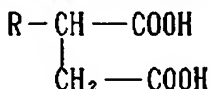
【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリヤーと無機微粒子を混合することによりキャリヤー表面に無機微粒子を付着させた後、該キャリヤー表面にトナーを静電的に混合付着させる現像剤の製造方法であって、該トナーの結着樹脂の主成分が、数平均分子量が300以上1400以下の線状また*



(式中、nは2ないし6の整数である。)で表されるジオール成分を全構成単量体中、10モル%以上25モル%未満用いたポリエステル樹脂であることを特徴とする現像剤の製造方法。

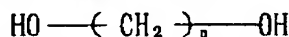
【請求項2】 3価以上の単量体成分の割合が全構成単*



(式中、Rは炭素数4~20の飽和または不飽和炭化水素基である。)で示される2価のカルボン酸またはその誘導体を全単量体中1モル%以上25モル%以下含有することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

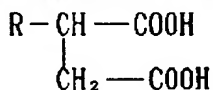
【請求項4】 請求項1記載の結着樹脂の軟化点が106℃以上160℃以下であって、ガラス転移温度が50℃以上80℃以下であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項5】 キャリヤーの平均粒径が55~160μmである請求項1~4いずれか記載の製造方法。★



(式中、nは2ないし6の整数である。)で表されるジオール成分を全構成単量体中、10モル%以上25モル%未満用いたポリエステル樹脂であって、該トナーをキャリヤー100重量部に対して1~15重量部含有することを特徴とする現像剤。

【請求項7】 3価以上の単量体成分の割合が全構成単☆



(式中、Rは炭素数4~20の飽和または不飽和炭化水素基である。)で示される2価のカルボン酸またはその誘導体を全単量体中1モル%以上25モル%以下含有することを特徴とする請求項6記載の現像剤。

【請求項9】 請求項6記載の結着樹脂の軟化点が106℃以上160℃以下であって、ガラス転移温度が50℃以上80℃以下であることを特徴とする請求項6記載の現像剤。

【請求項10】 キャリヤーの平均粒径が55~160μmである請求項6~9いずれか記載の現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真法、静電記録法、静電印刷等に用いられる、トナーとキャリヤーから構成される二成分系乾式現像剤およびその製造方法に関

2

*は側鎖を有する線状ポリエステルと、3価以上のカルボン酸またはその誘導体および/または3価以上のアルコールとを共縮重合させたポリエステルであって、2価のアルコールとして一般式(1)

【化1】

(1)

※量体中2.5モル%以上15モル%未満であることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の側鎖を有する線状ポリエステルを構成する酸成分が、一般式(2)

【化2】

(2)

★【請求項6】 キャリヤー表面に無機微粒子を付着させてなるキャリヤーとトナーからなる現像剤において、該トナーの結着樹脂の主成分が、数平均分子量が300以上1400以下の線状または側鎖を有する線状ポリエステルと、3価以上のカルボン酸またはその誘導体および/または3価以上のアルコールとを共縮重合させたポリエステルであって、2価のアルコールとして、一般式(1)

【化3】

(1)

☆量体中2.5モル%以上15モル%未満であることを特徴とする請求項6記載の現像剤。

【請求項8】 請求項6記載の側鎖を有する線状ポリエステルを構成する酸成分が、一般式(2)

【化4】

(2)

し、より詳しくは、磁性体粒子の粉末と表面処理用無機微粒子の粉末とを混合付着させた後、トナーを加え付着させてなる現像剤およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 従来、電子写真法としては米国特許第2221776号、第2297691号、第2357809号等の明細書に記載されている如く、光導電性絶縁層を一様に帯電させ(帯電工程)、次いでその層を露光せしめ(露光工程)、露光された部分の電荷を消散させる事によって静電氣的な潜像を形成し、更に該静電潜像にトナーと称される着色された荷電した微粉末を付着せしめる事によって可視化させ(現像工程)、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写せしめた(転写工程)後、加熱、圧力あるいはその他の適当な手段によって永久定着せしめる(定着工程)

工程からなる方法が行われてきた。

【0003】これらの電子写真法に適用される現像方法としては、大別して乾式現像法と湿式現像法とがある。前者は、更に一成分系現像剤を用いる方法と、二成分系現像剤を用いる方法とがあり、本発明は二成分系乾式現像剤の製造方法に関する。二成分系乾式現像剤を用いる方法に属するものには、トナーを搬送するシステムの種類により、磁性粉キャリアーを用いる磁気ブラシ現像法、幾分粗いビーズキャリアーを用いるカスケード現像法等がある。カラー現像剤を用いる場合も基本的には前記した電子写真法により、〔帯電〕→〔露光〕→〔現像〕→〔転写〕の工程を複数回繰り返した後、定着することによりカラー画像形成が行われる。但し露光工程において、色分解フィルターにより露光する、あるいはスキャナーで読み取った像をレーザー等で書き込むことにより露光する点が異なる。

【0004】これらの現像法に適用するトナーとしては、従来、天然あるいは合成された熱可塑性樹脂の中に染料・顔料等の着色剤を分散させた微粉末が一般に使用されてきた。合成樹脂系としては例えば、スチレン-アクリル共重合系（ポリスチレン系）樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂等の結着樹脂中に着色剤、荷電制御剤、ワックス等の各種機能的添加剤を混合分散させたものを、1～30 μ m程度に粉砕した粒子がトナーとして用いられている。このようなトナーとキャリアーから構成される二成分系現像剤には、一般的にロングライフ性、すなわち連続現像における画像画質の安定性、維持性が求められている。そのためには、トナーとキャリアー粒子間の帯電量及び現像剤の抵抗を適性範囲内に維持させねばならず、初期の帯電量が、ロングラン後期においても変化しない事が最も望ましい。

【0005】これら現像剤の帯電量及び抵抗を安定に維持する目的で従来から、トナー側からは、結着樹脂、荷電制御剤、その他の添加剤の設計及び選択が検討されてきた。一方、キャリアー側からも鉄粉の酸化処理法あるいはフェライト、マグネタイト等の構成材料、更にそれらの磁性粉表面形状、表面コーティング材料およびその処理法等が種々検討されて来た。最近では、例えばキャリアーの表面コーティング方法として、溶液法により表面コーティングされたキャリアー（特開昭62-80669号公報）や乾式法によるもの（特開昭62-235959号公報）が、トナーへの摩擦帯電能を長期に渡って維持する目的で提案されている。しかし、これらの技術は、何れもロングライフ性すなわち長期的な連続現像における画像画質の安定性改善に関するものであり、現像剤使用開始時の初期的な電荷変動や抵抗変動を改善したり、現像剤の流動性の安定性を改善するものではない。

【0006】すなわち、トナーとキャリアーを混合して調製しただけの現像剤をプリンターや複写機の現像ユニ

ットにセットして、実際の現像を開始すると、使用開始後数分もしないうちに、あるいは数百回の現像後にキャリアー粒子表面の変化により「初期ライフ電荷変動」と呼ばれる現像剤の帯電量レベルの急激な変化と、それに伴う現像剤の抵抗及び画質の好ましくない変化が発生するという問題が指摘されている。このような事情から、現像剤を作製する前のキャリアー粒子を予備調製することによる改善方法が提案されている（米国特許第3,970,571号明細書）。即ち、トナーとキャリアーを混合攪拌して現像剤を製造する前に、あらかじめキャリアー粒子を荷電制御剤と結着樹脂からなる予備調製用トナーで攪拌混合し、現像剤使用初期におけるトナーのキャリアー表面の細孔への充填やスカミング及びキャリアー表面の摩損を意図的にもたらし、次いで過剰の予備調製用トナーを除去した後、トナーと混合して現像剤を製造する方法である。このようなキャリアー粒子の予備調製を経て製造された現像剤は「初期ライフ電荷変動」を低減する効果が期待されている。

【0007】しかし、この技術では、初期ライフ電荷変動を低減できるものの予備調製時に必要以上にキャリアーのコーティング剤がはがれ、逆にロングライフ性を減少させてしまう点や、補給用トナーとは別に予備調製用の粒度分布の異なるトナーの製造を行なう必要がある点や、更にその予備調製時間が数時間にも及ぶ為、現像剤の生産性が著しく低下してしまう点などの大きな問題があった。更に、このような現像剤用キャリアーの機械的プレコンディショニング処理を必要とすることなく、現像剤の帯電量を現像剤ライフにわたって安定に維持する方法も提案されている（米国特許第4,828,956号明細書）。しかしながら、この方法では第1現像剤用トナーと第2現像剤用トナーの2種類のトナーを別々に製造しなければならない点や、それぞれの現像剤の摩擦帯電量を測定した場合にその値の相関が不明である点で製造上の問題が解決されたとは言えない。

【0008】一方、以上のような帯電特性の改善に関する提案以外に、定着性の改善を目的としたトナーの改善に関する提案も多数行われている。例えば、特開平2-225520号公報には、トナーの結着樹脂の主成分として、数平均分子量300以上1400以下の線状または側鎖を有する線状ポリエステルと、3価以上のカルボン酸またはその誘導体および/または3価以上のアルコールとを共縮重合させたポリエステルであって、2価のアルコールとして、線状ジオール成分を全構成単量体中、10モル%以上25モル%未満用いて得られるポリエステル樹脂を用いることにより、低温定着性に優れる現像剤が提案されている。このようなトナーは、広いオフセット域および低温定着性を確保するため樹脂の分子量分布を広げているため、低分子量成分が存在する。そしてこの低分子量成分が、長期に渡る複数回の現像の繰り返しによって発生する熱や圧力によって、高温・高温

5

時の連続使用時にキャリアー表面にスペント（融着して低分子量成分の層を形成すること）したり、それらスペント部の間にトナーを巻き込んだ形でキャリアーとキャリアーを強固に粘着させ、現像剤のブロッキングを引き起こすなどの問題があった。

【0009】本発明は以上の事情に基づいてなされたものであって、その目的は、特に低温定着性に優れるトナーを用いた場合にも、現像剤の生産性を損なうことなくその帯電量および流動性を現像剤ライフ全般に渡って、初期使用時から安定に維持できるような現像剤およびその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決することを目的として種々の研究を重ね、キャリアー表面に無機微粒子を混合付着させた後、トナーを加えキャリアー表面に静電的に混合付着させて現像剤を製造する事により、現像剤をプリンター、複写機等の実機*



【0013】（式中、 n は2ないし6の整数である。）で表されるジオール成分を全構成単量体中、10モル%以上25モル%未満用いたポリエステル樹脂であることを特徴とする現像剤の製造方法、並びに、（2）キャリアー表面に無機微粒子を付着させてなるキャリアーとトナーからなる現像剤において、該トナーの結着樹脂の主成分が上記のポリエステル樹脂であって、該トナーをキャリアー100重量部に対して1～15重量部含有することを特徴とする現像剤に関する。

【0014】本発明の製造方法では、まずキャリアーと無機微粒子を混合することによりキャリアー表面に無機微粒子を付着させる。このようなキャリアー表面の処理に用いられる無機微粒子としては、従来より電子写真用に用いられる事が知られている全てのものを使用する事が可能である。

【0015】具体的には、例えばシリカ、アルミナ、そして酸化チタンおよび酸化スズとその表面がアンチモンなどにより導電化処理されたもの、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。特にシリカでも表面のシラノール基が、ヘキサメチルジシラザンやジメチルジクロロシラン等で疎水化処理された物が好ましい。

【0016】これらの無機微粒子の粒径は、用いるキャリアー及びトナーの粒径により左右されるので一概には特定できないが、一般に使用するトナーの平均粒径の10分の1以下のものを用いる事ができる。より好ましくはその一次平均粒子径が10000分の1～100分の

6

*で使用した場合にも初期の電荷変動を認めず、現像剤の生産性を大きく損なう事なく、ロングラン性を確保できることを見出し、更に研究を重ねて本発明を完成した。

【0011】即ち、本発明の要旨は、（1）キャリアーと無機微粒子を混合することによりキャリアー表面に無機微粒子を付着させた後、該キャリアー表面にトナーを静電的に混合付着させる現像剤の製造方法であって、該トナーの結着樹脂の主成分が、数平均分子量が300以上1400以下の線状または側鎖を有する線状ポリエステルと、3価以上のカルボン酸またはその誘導体および/または3価以上のアルコールとを共縮重合させたポリエステルであって、2価のアルコールとして、一般式（1）

【0012】

【化5】

（1）

1のものが、より効果的である。平均粒径がトナー粒径の10分の1より大きいものを使用すると感光体表面を傷つける傾向が現れるようになり、また10000分の1未満のものは非常に飛散し易く取扱いが困難になる。具体的には、無機微粒子の一次平均粒子径が通常0.001～0.1 μm 、好ましくは0.005～0.05 μm のものが使用される。本発明では以上の無機微粒子は、後述するトナーの表面処理に用いられているものと同一であってもよく、また異なってもよい。また、これらは単独で、あるいは二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0017】また本発明において用いられるキャリアーは、種々の多孔性又は非多孔性の材料から選択することができ、通常20～500 μm 、好ましくは55～160 μm の平均粒径を有するものが用いられる。具体的には、例えばガラスビーズ、無機塩の結晶、硬質樹脂粒子、金属微粒子等が用いられる。更に、本発明では磁性キャリアー粒子を使用する事もでき、例えば、鉄粉、ニッケル粉、フェライト粉などが挙げられる。これらの磁性キャリアー粒子の表面はスチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、シリコンアクリル樹脂、あるいはフッ素系樹脂として種々のフッ化炭素、例えばカイナー、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンそしてフッ化ビニルとテトラフルオロエチレンの共重合体やその混合物を含む樹脂でコートされていてもよい。

【0018】本発明において、これらのキャリアーに無機微粒子を混合付着させる際の無機微粒子の添加量は、混合装置あるいは混合条件に左右されるため一概に特定することはできないが、耐刷使用初期における帯電的な変動を十分に抑制でき、かつブラックスポット等の問題の発生を認めない範囲であることが必要であり、通常キ

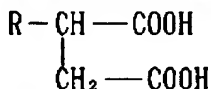
7

キャリア100重量部に対し、0.001~0.5重量部、好ましくは0.005~0.3重量部が用いられる。この場合、添加量が0.001重量部より少ないとキャリア表面や細孔へのコーティング又はスカム効果が小さく、初期的な帯電量の変化の低減に有効な効果が得られず好ましくない。また、添加量が0.5重量部を超えると、遊離の無機微粒子が増え、トナー表面に移行してかえってトナーの帯電性を変化させたり、あるいはそれらの2次凝集体が生成し、感光体にブラックスポットの核となる傷をつけるおそれがあり好ましくない。

【0019】ここで、ブラックスポットとは、感光体へのフィルミングの一種で、可視画像上に黒斑点として現れるものである。これは、無機微粒子が相当に硬いものであるため、感光体がセレン-テルル系物質、有機感光体のように比較的硬度の小さいものである場合に顕著であり、更に、比較的硬いとされているが機械的衝撃に対して脆いセレン-ヒ素系物質よりなる場合にも同様の問題が生じていた。

【0020】また、混合に用いる装置としては特に限定されることはなく、例えば水平円筒形、V型、W型の容器回転型混合機、ナウターミキサー、コンテナミキサー等の一般的に使用される混合装置が用いられる。上記混合装置のうち、例えば、容器回転型混合機を使用する場合、キャリアと無機微粒子との混合における回転の周速は、それらの混合容量にもよるが20~100m/分の範囲にある事が好ましい。回転周速が100m/分を超えると、混合効果が必要以上に大きくなり、キャリア表面の摩耗、無機微粒子の再凝集化が進み好ましくない。又、回転周速が20m/分より低い場合は、無機微粒子が均一にキャリア表面に付着されず、付着の効果が小さくなってしまう。

【0021】本発明の現像剤の製造方法では、以上のようにして無機微粒子を用いてキャリア表面の処理を行うが、本発明ではこのように処理されたキャリアにさらにトナーを静電的に混合付着させる。トナーを混合付着させる方法としては、通常の二成分系現像剤の調製に*



【0026】で示される構造を持ち、特にRが炭素数4~20の飽和または不飽和炭化水素基である2価のカルボン酸またはその誘導体を全単量体中1モル%以上25モル%以下用いることにより、本発明の好ましい特徴点がさらに明確となる。

【0027】本発明におけるポリエステル樹脂は、線状または側鎖を有する線状ポリエステルと3価以上の単量体を用いて製造することができるが、3価以上の単量体を除いて予め重合した該ポリエステルの数平均分子量は、300以上1400以下であることがポリエステルの粉碎性を改良する上で好ましい。この線状または側鎖

8

*用いられるいずれの方法でもよく、例えば前記のキャリア表面の処理の場合と同様の方法が挙げられる。この場合、前記の混合装置等を用いることができる。また、これらの混合装置を用いた混合の条件も、特に限定されことなく通常の条件で行えばよい。このとき、トナーの添加量は上記キャリア100重量部に対して、通常1~15重量部、好ましくは2~10重量部である。

【0022】トナーは、一般に結着樹脂、並びに荷電制御剤、着色剤、流動性向上剤、クリーニング向上剤、離型剤等の添加剤等から構成されるが、本発明に用いられるトナーは、トナーの結着樹脂の主成分が、数平均分子量300以上1400以下の線状または側鎖を有する線状ポリエステルと、3価以上のカルボン酸またはその誘導体および/または3価以上のアルコールとを共縮重合させたポリエステルであって、2価のアルコールとして、線状ジオール成分を全構成単量体中、10モル%以上25モル%未満用いて得られるポリエステル樹脂であるトナーである。またトナーの粒径は、キャリア粒子の大きさにもよるが、通常6~15μm、好ましくは8~13μmのものが使用される。また、本発明に用いられるトナーは正帯電性、負帯電性のいずれのものも用いることができる。

【0023】本発明に用いられるトナーは、上記のポリエステル樹脂を含有するため広いオフセット域および低温定着性を有するものであるが、本発明においては、特に3価以上の単量体成分の割合を全構成単量体中2.5モル%以上15モル%未満とすることにより、これらの性能がより優れたポリエステル樹脂を得ることができる。また、ポリエステル樹脂を主成分とする結着樹脂の軟化点を106℃以上160℃以下、ガラス転位温度を50℃以上80℃以下とすることによりその特徴を更に明らかにすることができる。

【0024】また本発明における側鎖を有する線状ポリエステルを構成する酸成分として、一般式(2)

【0025】

【化6】

(2)

を有する線状ポリエステルの数平均分子量が300未満であると、3価以上の単量体量が全構成単量体中の15モル%以上必要となり、後述する理由で好ましくなく、また数平均分子量が1400を越えると3価以上の単量体を含めて重合させたポリエステル樹脂の粉碎性が悪化し、好ましくない。

【0028】ここで、このポリエステルの数平均分子量は2価のカルボン酸およびもしくは酸無水物と2価のアルコールとを用いて製造された場合には末端基の数より以下のように計算できる。

【0029】

【数1】

$$\text{数平均分子量} = \frac{2 \times 56.1 \times 1000}{\text{酸価 (KOH mg/g)} + \text{水酸基価 (KOH mg/g)}}$$

【0030】またエステル交換反応によって得られたポリエステルについては、下記条件にて公知のポリスチレ*

* ン換算によるGPC法によって数平均分子量を求めることができる。

GPC条件 検出器 : SYODEX RI SE-51

カラム : A-80M

溶媒 : THF

試料 : 0.5% THF 溶液

投入量 : 0.1 ml

流出速度 : 1.0 ml/分

流出温度 : 40 °C

流出圧力 : 40kg/cm²

【0031】3価以上の単量体を含めた構成系で3価以上の単量体を除いて予め重合させたポリエステルの平均分子量を300以上1400以下にするには、1つにはもとの単量体構成中の3価以上の単量体のモル%を高めること、また別に2価の単量体に低分子量物を導入することにより達成される。

【0032】本発明において、ポリエステル樹脂はアルコールとカルボン酸、もしくはカルボン酸エステル、カルボン酸無水物等のカルボン酸誘導体との縮重合により得られるが、アルコール成分のうち、一般式(1)で表されるジオール成分としては、例えばエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等を挙げることができる。なかでもエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールが好ましい。該ジオール成分は全構成単量体中10モル%以上25モル%未満で用いられるが、10モル%未満ではトナーの最低定着温度が高くなり、25モル%以上では樹脂が結晶性を帯びてきて、特公昭57-493号公報に記載の如く好ましくない。

【0033】その他、2価のアルコール成分として例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等のジオール類、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のエーテル化ビスフェノール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、その他の2価のアルコールを挙げることができる。

【0034】本発明において、3価以上の多価アルコール成分としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-ト

リヒドロキシベンゼン、その他3価以上の多価アルコールを挙げることができる。

【0035】また、本発明に用いられるカルボン酸成分としては、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸等、その他2価のカルボン酸、またはこれらの酸の無水物、低級アルキルエステル等を挙げることができる。

20 【0036】これらの2価のカルボン酸成分と併用または代替できる2価カルボン酸成分として、例えばn-ブチルコハク酸、n-ブチルコハク酸、イソブチルコハク酸、イソブチルコハク酸、n-オクチルコハク酸、n-オクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、イソオクチルコハク酸、n-ドデシルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸などの前記の一般式(2)で表される酸またはその無水物、低級アルキルエステル等を用いることによりオフセット発生温度を低下せしめず、最低定着温度を下げる効果が特に得られ易くなる。

30 【0037】本発明に使用される3価のカルボン酸成分としては、例えば1,2,4-ベンゼントリカルボン酸(トリメリット酸)、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール3量体酸、及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル、その他の3価以上のカルボン酸を挙げることができる。なかでも、一般式(2)で表されるカルボン酸以外の2価のカルボン酸としては、テレフタル酸もしくはその低級アルキルエステルが好ましく用いられる。

40 【0038】また、本発明における3価以上の多価単量体は、オフセット現象を改良する好ましい成分であるが、少ないと効果がうすく、また、ポリエステル樹脂及びトナーの粉碎性が悪化し、多い場合は反応のコントロールが難しく、安定した性能のポリエステル樹脂が得難いばかりでなく、最低定着温度が高くなる等、好ましくない現象が発生する。従って、3価以上の多価単量体の

11

使用量は全構成単量体中2.5モル%以上15モル%未満が望ましい。

【0039】本発明において用いられる結着樹脂としては、軟化点が106℃以上160℃以下、ガラス転移温度が50℃以上80℃以下のものが好ましい。軟化点が106℃未満では充分な非オフセット域を得るのに効果がなく、160℃を超えれば最低定着温度が高くなる程、好ましくない現象が発生する。一方、ガラス転移温度が50℃未満ではトナー化後の保存安定性が悪くなり、80℃を超えれば定着性に悪影響を及ぼすようになり、好ましくない。

【0040】本発明に使用するポリエステル樹脂は、多価カルボン酸成分とポリオール成分とを不活性ガス雰囲気中にて180～250℃の温度で縮重合することにより製造することができる。この際、反応を促進せしめるため、通常使用されているエステル化触媒、例えば酸化亜鉛、酸化第一錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等を使用することができる。又同様の目的のため、減圧下にて製造することもできる。このようにして得られる本発明におけるポリエステル樹脂は、粉砕性の良好な樹脂である。

【0041】本発明におけるポリエステル樹脂は結着樹脂の主成分として用いられるが、例えばトナー化での粉砕性を更に向上させるべく、数平均分子量が11000以下のスチレンもしくはスチレン-アクリル系樹脂等、他の樹脂を結着樹脂中の30重量%まで用いてもよい。トナー調製時にはオフセット防止剤としてワックス等の特性改良剤が添加されるが、本発明に係るポリエステル樹脂を結着樹脂として用いた場合、該特性改良剤を加えなくても良く、又、添加する場合でも添加量は少なくても済む。

【0042】次に、本発明におけるトナーの調製に用いられる各種の添加剤について説明する。荷電制御剤については特に制限はなく、負帯電性トナーとしては、従来電子写真用に用いられることが知られている全ての負帯電性の荷電制御剤から1種又は2種類以上が用いられる。例示すれば、含金属アゾ染料、例えば「バリファーストブラック3804」、「ボントロンS-31」、「ボントロンS-32」、「ボントロンS-34」、「ボントロンS-36」（以上、オリエント化学社製）、「アイゼンスピロブラックTVH」（保土ヶ谷化学社製）等、銅フタロシアニン染料、サリチル酸のアルキル誘導体の金属錯体、例えば「ボントロンE-85」（オリエント化学社製）、四級アンモニウム塩、例えばCopy Charge NX VP434（ヘキスト社製）等を挙げることができる。

【0043】また、正帯電性トナーとしては、従来電子写真用に用いられる事が知られている全ての正帯電性の荷電制御剤から、1種又は2種類以上が用いられる。具体例としては、イミダゾール誘導体、例えば「PLZ-

12

2001」、「PLZ-8001」（以上、四国化成（株）社製）、トリフェニルメタン誘導体、例えばCOPY BLUE PR（ヘキスト社製）、四級アンモニウム塩化合物、例えば「ボントロンP-51」（オリエント化学社製）、Copy Charge PXVP435（ヘキスト社製）、セチルトリメチルアンモニウムプロミド等、ポリアミン樹脂、例えば、「AFP-B」（オリエント化学社製）等を挙げることができる。また、正帯電性トナーを得る他の方法としては、前記のアミノ基を含有する共重合性モノマーを共重合してなるスチレン-アクリル系樹脂を他の結着樹脂と混合して用いることができる。また、必要ならばこの系に前記の正帯電性の荷電制御剤を1種又は2種類以上の使用をしても良い。

【0044】また、主荷電制御剤と逆極性の荷電制御剤との併用も可能であり、逆帯電性の荷電制御剤の使用量を主帯電性の荷電制御剤の使用量の1/2以下とすれば5万枚以上連続して現像を行っても、濃度の低下もなく、良好な可視画像を得ることができる。以上の荷電制御剤は結着樹脂に対して、0.1～8.0重量%、好ましくは0.2～5.0重量%含有される。

【0045】着色剤は有彩色の染料またはカーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆しているグラフト化カーボンブラックのような顔料が用いられるが、公知のものがすべて使用可能であり、特に限定されるものではない。

【0046】例えば、イエローにはC. I. ソルベントイエロー21、C. I. ソルベントイエロー114、C. I. ソルベントイエロー77、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ディスパースイエロー164等が挙げられる。マゼンタにはC. I. ソルベントレッド49、C. I. ソルベントレッド128、C. I. ピグメントレッド13、C. I. ピグメントレッド48・2、C. I. ディスパースレッド11等が挙げられる。シアンにはC. I. ソルベントブルー25、C. I. ソルベントブルー94、C. I. ピグメントブルー15・3等を挙げることができる。

【0047】本発明におけるトナーには、必要に応じて、流動性向上剤、クリーニング性向上剤などを用いることができる。流動性向上剤としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。特にシリカの微粉末が好ましい。

【0048】なお、シリカの微粉末は、Si-O-Si

13

結合を有する微粉末であり、乾式法及び湿式法で製造されたもののいずれであってもよい。また、無水二酸化ケイ素のほか、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などいずれであってもよいが、 SiO_2 を85重量%以上含むものが好ましい。また、シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、シリコンオイル、側鎖にアミンを有するシリコンオイルなどにより表面処理されたシリカの微粉末などを用いることができる。

【0049】クリーニング性向上剤としては、ステアリン酸亜鉛に代表される高級脂肪酸の金属塩、フッ素系高分子量体の微粒子粉末およびシリコン樹脂微粒子などがある。

【0050】また、本発明におけるトナーには必要に応じて、ヒートローラー定着における耐オフセット性を改善する目的で、離型剤を用いることができる。例えばポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、パラフィンワックス、アミド系ワックス、多価アルコールエステル、シリコンワニス、脂肪族フロロカーボン、シリコンオイル等のオフセット防止剤を任意の一種以上含有せしめても良い。

【0051】前記ポリオレフィンとしては、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等の樹脂であって、軟化点が80～160℃のものである。前記脂肪酸金属塩としては、例えばマレイン酸と亜鉛、マグネシウム、カルシウム等との金属塩；ステアリン酸と亜鉛、カドミウム、バリウム、鉛、鉄、ニッケル、コバルト、銅、アルミニウム、マグネシウム等との金属塩；二塩基性ステアリン酸鉛；オレイン酸と亜鉛、マグネシウム、鉄、コバルト、銅、鉛、カルシウム等との金属塩；パルミチン酸とアルミニウム、カルシウム等との金属塩；カプリル酸鉛；カブロン酸鉛；リノール酸と亜鉛、コバルト等との金属塩；リシノール酸カルシウム；リシノレイン酸と亜鉛、カドミウム等との金属塩及びこれらの混合物等が挙げられる。前記脂肪酸エステルとしては、例えばマレイン酸エチルエステル、マレイン酸ブチルエステル、ステアリン酸メチルエステル、ステアリン酸ブチルエステル、パルミチン酸セチルエステル、モンタン酸エチレングリコールエステル等が挙げられる。前記部分ケン化脂肪酸エステルとしては、例えばモンタン酸エステルのカルシウム部分ケン化物等が挙げられる。前記高級脂肪酸としては、例えばドデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セラコレイン酸等及びこれらの混合物を挙げることができる。前記高級アルコールとしては、例えばドデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、アラキナルアルコール、ベヘニルアルコール等

14

を挙げることができる。前記パラフィンワックスとしては、例えば天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン、塩素化炭化水素等が挙げられる。前記アミド系ワックスとしては、例えばステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、ラウリル酸アミド、ベヘニン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等が挙げられる。前記多価アルコールエステルとしては、例えばグリセリンステアレート、グリセリンリシノレート、グリセリンモノベヘネート、ソルビタンモノステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、ソルビタントリオレート等が挙げられる。前記シリコンワニスとしては、例えばメチルシリコンワニス、フェニルシリコンワニス等が挙げられる。前記脂肪族フロロカーボンとしては、例えば四フッ化エチレン、六フッ化プロピレンの低重合化合物あるいは特開昭53-124428号公報記載の含フッ素界面活性剤等が挙げられる。

【0052】本発明におけるトナーには、これらの他にさらに種々の添加剤を用いることができる。例えば、現像性を調整するための添加剤、例えばメタクリル酸メチルエステルの重合物の微粒子粉末などを用いてもよい。更に調色、抵抗調整などのために少量のカーボンブラックを用いてもよい。カーボンブラックとしては従来公知のもの、例えばファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラックなどの種々のものを用いることができる。

【0053】本発明の現像剤は、現像剤用キャリアーの表面に、粒子径の細かい無機微粒子を意図的に物理的付着力もしくは静電的な付着力により、あらかじめ付着させる処理を行い、次いで前記のような樹脂を結着樹脂の主成分とするトナーを加えてキャリアーに静電的に付着させることにより得られるものであり、ロングラン使用初期に一般に発生するキャリアー表面へのトナーの表面処理剤の移行や、微粉トナーの付着の影響を低減させる事ができる。ここで言う物理的付着力とはファンデルワールス力や鏡像力を意味している。

【0054】これに対し、キャリアーの表面に本発明におけるような処理を予め施さない場合は、トナーと混合して現像剤を製造した直後においては、キャリアー表面にはトナー粒子以外に付着しているものが少なく、現像剤としては、高帯電性を保持している。しかし、一度プリンターや複写機の現像槽にセットされ、現像が開始されると機械的な攪拌やそれらの摩擦によって発生する熱の為に、トナー表面に施された表面処理剤や微小トナーが、キャリアーの表面又は細孔中に付着又は融着を始め、これによりキャリアーの帯電付与有効面積が急激に減少し、大きな帯電変動を伴ってしまう。即ち、例えば仮にトナーの帯電極性が正極性であり、キャリアー又はキャリアー表面のコート材の帯電極性が負極性であるとすると、トナーの粉砕時にその界面に存在していた正帯

電性の荷電制御剤等が、耐刷時に多数回にわたる負極性キャリアー表面との接触によって静電的にキャリアー表面に移行し、実質上、キャリアー表面の負極性を中和してしまう。このため、キャリアーのトナーに対する正帯電付与能力が低下し、大きな帯電量の変動を伴ってしまう。

【0055】本発明においては前記のように、キャリアー表面に無機微粒子が予め付着され、使用初期からキャリアーの帯電付与能力が適度に低減されているため、たとえ耐刷初期に、キャリアー表面がトナーの表面処理剤の移行やトナー微粒子の付着による汚染を受けても、帯電量の変動を少なくする事ができ、その為現像剤の抵抗をも安定にすることができる。また、本発明では前述のようなキャリアー表面へのスベント、現像剤のブロッキングが生じ易い低温定着性に優れるトナーを用いているにもかかわらず、キャリアー表面に無機微粒子を静電的に比較的自由に付着させる事によって、正確にはわからないが、それらの微粒子があたかもキャリアー表面上で「ころ」のような働きをしてトナー中の低分子量成分のスベントを防ぐと共に、現像剤の流動性を向上させ、現像剤のブロッキングを長期に渡って防ぐ事が可能となる。このキャリアー表面上の無機微粒子の「スベサー」としての働きが、低温定着でかつ10万枚以上のライフを有する現像剤を可能とした。更に、本発明におけるトナーは、現像槽中で微粉を発生しやすい傾向が、一般のポリエステル樹脂を用いたトナーよりやや大きい

が、本発明における表面処理によりそれを低減させることができる。

【0056】本発明の製造方法により得られる現像剤は、種々の現像方法に適用されうる。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、導電磁性トナーを用いる方法、高抵抗磁性トナーを用いる方法、ファープラシ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション現像方法などがある。

【0057】

【実施例】以下に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。又、以下に示す組成割合の部数は、特に明記しない限り重量部で表わすものとする。尚、本発明に用いる結着樹脂及びトナーの製造例、並びに本発明で特に好適なコートキャリアーの製造例も併せて以下*

結着樹脂(1)

カーボンブラック「リーガル400R」(キャボット社製) 88部

負帯電性荷電制御剤「アイゼンスピロンブラックT-77」 8部

(保土ヶ谷化学社製)

ワックス「ビスコールNP-105」(三井石油化学工業社製) 2部

上記の原料をヘンシェルミキサーでよく混合した後、バレル冷却装置を備えた2軸押し出し機で混練し、冷却、粗砕化した後、ジェットミルによって粉碎し、更に風力分級機を用いて分級し、平均粒径11 μ mの微粉末を得

*に示す。

【0058】樹脂製造例1

エチレングリコール89.3g、1,2-プロピレングリコール75.5g、ネオペンチルグリコール62.4g、テレフタル酸368.5g及び1.5gのジブチル錫ラウレートと温度計、ステンレススチール製攪拌棒、ガラス製窒素導入管及び流下式コンデンサーを備えた2リットル容器のガラス製4つ口フラスコに入れ、マントルヒーター中で窒素雰囲気中にて常圧下170℃にて攪拌しつつ5時間反応後、210℃にて反応を続行させ、ASTME28-51Tに準ずる軟化点の値に変化が認められなくなった時点(この時の酸価は0.5KOHmg/g、水酸基価は143.3KOHmg/gであり、これらの値より計算した数平均分子量は780であった。)で、無水トリメリット酸138.2gを添加し、210℃にて反応を続行させ、ASTME28-51Tに準ずる軟化点より反応の進行を追跡し、軟化点が所定の温度(130℃)に達した時、反応を停止させ、室温まで冷却した。得られた樹脂は淡黄色の固体で示差熱量計により測定したところ、ガラス転移温度は64℃であった。該ポリエステルを結着樹脂(1)とする。

【0059】樹脂製造例2

エチレングリコール89.3g、1,2-プロピレングリコール75.5g、ネオペンチルグリコール62.4g、テレフタル酸318.7g、ドデセニル無水コハク酸79.7g及び1.5gのジブチル錫ラウレートを温度計、ステンレススチール製攪拌棒、ガラス製窒素導入管及び流下式コンデンサーを備えた2リットル容器のガラス製4つ口フラスコに入れ、マントルヒーター中で窒素雰囲気中にて常圧下170℃にて攪拌しつつ5時間反応後、210℃にて反応を続行させ、ASTME28-51Tに準ずる軟化点の値に変化が認められなくなった時点(この時の数平均分子量は510であった。)で、無水トリメリット酸138.2gを添加し、210℃にて反応を続行させ、ASTME28-51Tに準ずる軟化点より反応の進行を追跡し、軟化点が所定の温度(130℃)に達した時、反応を停止させ、室温まで冷却した。得られた樹脂は淡黄色の固体で示差熱量計により測定したところ、ガラス転移温度は62℃であった。該ポリエステルを結着樹脂(2)とする。

【0060】トナー製造例1

た。この微粉末1000gに対し、疎水性シリカ「AEROSIL R-972(平均粒径0.02 μ m)」(日本アエロジル株式会社製)を3.0g加え、ヘンシェルミキサーを用いて混合付着させ、負帯電性トナー1

17

18

を得た。

* * 【0061】トナー製造例2

結着樹脂(2)	88部
カーボンブラック「リーガル330R」	7部
正帯電性荷電制御剤「ボントロンN-07」 (オリエント化学社製)	2部
正帯電性荷電制御剤「TP-415」(保土ヶ谷化学社製)	1部
ワックス「Luwax ES9675」(BASF社製)	2部

上記原料をトナー製造例1と同様の方法で混練、粉碎、分級し、 $11\mu\text{m}$ の微粉末を得た。この微粉末1000gに対し、疎水性シリカ「HVК-2150」(Wacker Chemie社製)を3.0g加え、ヘンシェルミキサーを用いて混合付着させ、正帯電性トナー2を得た。

【0062】コートキャリアー製造例

パウダーテック社製のフェライトキャリアーF-100(平均粒径 $100\mu\text{m}$)1000部を流動床で流動化させながら 60°C に昇温・保持し、トルエンで5%に溶解したシリコーンアクリル系樹脂(東芝シリコーン社製、TSR-171)10部(樹脂分換算)をスプレーし、更に20分間かけて乾燥した後、電気炉中で 200°C 、30分間熱処理してコートキャリアーを得た。

【0063】実施例1

パウダーテック社製のモノメチルシリコンコートフェライトキャリアーF96-100(平均粒径 $100\mu\text{m}$)960gに無機微粒子として疎水性シリカ「CAB-O-SIL TS-530(平均粒径 $0.02\mu\text{m}$)」(キャボット社製)28.8mg(0.003重量部)を2等分し、キャリアー層中にサンドイッチ状にはさまれるような状態で仕込み、V型ブレンダーV-10(徳寿工作所製混合機)を用いて回転周速40m/分で15分間混合しキャリアー表面上にこの無機微粒子を均一に付着させた。次に、この予備調製キャリアーに負帯電性トナー1を40g加え、15分間同条件で混合し、現像剤1を得た。

【0064】実施例2

実施例1のキャリアーの表面処理に用いる無機微粒子をアモルファス酸化チタン「チタニアIT-UD(平均粒径 $0.02\mu\text{m}$)」(出光興産株式会社製)に変更する以外は実施例1と全く同じ方法で現像剤2を得た。

【0065】実施例3

実施例1のキャリアーの表面処理に用いる無機微粒子を3モル%の酸化イットリウムを含有している酸化ジルコニウム「NS-3Y(平均粒径 $0.02\mu\text{m}$)」(日本触媒社製)に変更する以外は実施例1と全く同じ方法で現像剤3を得た。

【0066】実施例4

コートキャリアー製造例で得られたコートキャリアー960gに無機微粒子として疎水性シリカ「AEROSIL R-972(平均粒径 $0.02\mu\text{m}$)」(日本アエロジル株式会社製)28.8mg(0.003重量部)

を2等分し、キャリアー層中にサンドイッチ状にはさまれるような状態で仕込み、Wコーンブレンダー(徳寿工作所製混合機)を用いて回転周速30m/分で10分間混合し、キャリアー表面上にこの無機微粒子を均一に付着させた。次に、この予備調製キャリアーに正帯電性トナー2を40g加え、10分間同条件で混合し、現像剤4を得た。

【0067】実施例5

実施例4の無機微粒子をアモルファス酸化チタン「チタニアIT-UD(平均粒径 $0.02\mu\text{m}$)」(出光興産株式会社製)に変更する以外は、実施例4と全く同じ方法で現像剤5を得た。

【0068】実施例6

実施例4の無機微粒子を3モル%の酸化イットリウムを含有している酸化ジルコニウム「NS-3Y(平均粒径 $0.02\mu\text{m}$)」(日本触媒社製)に変更する以外は、実施例4と全く同じ方法で現像剤6を得た。

【0069】比較例1

パウダーテック社製のモノメチルシリコンコートフェライトキャリアーF96-100(平均粒径 $100\mu\text{m}$)960gをV型ブレンダーV-10(徳寿工作所製混合機)に仕込み、前記のような無機微粒子を用いた処理をすることなく、負帯電性トナー1を40g加え、回転周速40m/分で15分間混合し、比較現像剤1を得た。

【0070】比較例2

コートキャリアー製造例で得られたコートキャリアー960gをWコーンブレンダー(徳寿工作所製混合機)に仕込み、前記のような無機微粒子を用いた処理をすることなく、正帯電性トナー2を40g加え、回転周速30m/分で10分間混合し、比較現像剤2を得た。

【0071】試験例1

(1) 帯電量の評価

実施例1～6並びに比較例1～2で製造した現像剤について、現像剤1～3、比較現像剤1については東芝株式会社製複写機「BD-9240」の改造機を通常の標準設定条件で使用し、現像剤4～6、比較現像剤2については、シャープ株式会社製複写機「SF-8800」の改造機を通常の標準設定条件で使用し、通常環境(23°C 、50%RH)において帯電量の評価試験を行った。帯電量の測定は、初期、並びに千枚、1万枚および10万枚印刷後に現像剤をサンプリングし、各現像剤について、以下のようにして行った。また比電荷の初期変動を初期と千枚印刷後の比電荷の差として求めた。用いた装

置は、ブローオフ式帯電量測定装置であり、この装置はファラデーケージとコンデンサー、エレクトロメーターを備えた比電荷測定装置である。測定方法は、325メッシュ（キャリアー粒子の通過しない大きさに適宜変更可能）のステンレスメッシュを備えた真ちゅう製の測定セルに、調製した現像剤をW（g）（約3.0g）入れた。次に吸引口から、流量計が3リットル／minを示す圧力で90秒間吸引を行ない、トナーのみをセル中から除去した。この吸引開始から90秒後の電位計の電圧をV（volt）とした。ここでコンデンサーの電気容量をC（μF）とするとこのトナーの比電荷Q／mは下式の如く求められる。

$$Q/m (\mu c/g) = C \times V / m$$

ここで、mはW（g）中の現像剤に含まれるトナーの重量であるが、現像剤中のトナーの重量をT（g）、現像剤の重量をD（g）とした場合、試料のトナー濃度はT／D×100（％）と表され、mは下式の如く求められる。

$$m (g) = W \times T / D$$

【0072】（2）画像の評価

上記の帯電量の評価試験と同じ評価機器を用いて、通常の標準設定条件で通常環境（23℃、50％RH）において耐刷試験を行った。評価は画像濃度、地汚れについ

て以下の方法で行った。画像濃度の評価に関しては、上記の各装置を使用して10万枚印刷中において、マクベス反射濃度計RD-914を使用して画像濃度を測定することにより行った。地汚れの評価に関しては、同様にして10万枚印刷中において、測色色差計Z-1001DP（日本電色工業社製）を使用して未使用の紙の表面の白色度から現像後の非画像部の白色度の値を引いて得られる値を地汚れの相対比較値とし、その値の比較により評価した。

10 【0073】（3）ブロッキングの評価

現像剤のブロッキングの評価に関しては、上記の画像評価において12万枚印刷後の現像剤を現像槽より20g抜き出し、それをマイクロ型電磁振動ふるい器M-100型（筒井理化学器機械株式会社製）の90メッシュ（166μm目開き）の上に静かに置き、目盛り4の強度で10秒間振動させた後、メッシュ上に残った凝集現像剤の重量からブロッキング率を求めた。計算は下式により行なった。

$$\text{ブロッキング率} (\%) = \text{凝集現像剤の重量} (g) / 20 (g) \times 100$$

以上の結果を併せて表1に示す。

【0074】

【表1】

	比電荷 [$\mu\text{c/g}$]			比電荷の 初期変動 [$\mu\text{c/g}$]	画像濃度	地汚れ	12万枚後の現像 剤のブロッキング 率 (%)
	初期	1000枚	1万枚	10万枚			
現像剤 1 2 3 4 5 6	-19.3	-18.4	-18.7	-18.9	良好	無し	0.2
	-19.7	-18.9	-19.3	-20.0	"	"	0.1
	-20.1	-19.5	-19.8	-20.3	"	"	0.3
	+18.8	+18.1	+19.0	+19.3	"	"	0.4
	+18.5	+18.0	+18.3	+18.5	"	"	0.2
	+18.4	+17.6	+17.9	+18.2	"	"	0.3
比較 現像剤 1 2	-24.3	-13.5	-17.4	-22.0	初期にベタ部の濃 度が不足、10万枚 後にベタ部に白斑 が頻繁に発生	1000枚後に 非画像部に 地汚れ発生	3.8
	+23.5	+15.4	+18.0	+21.7	"	"	4.2

【0075】表1の結果が示すように、実施例1～6で製造した現像剤1～6は初期から10万枚印刷後まで安定した比電荷を示し、画像濃度は良好で、地汚れも無く、ブロッキング率も低かった。これに対し比較例1～2で製造した比較現像剤1、2は比電荷の大幅な初期変動がみられ、初期の画像濃度が低下するとともに10万枚印刷後に白斑が発生し、1000枚印刷後に地汚れが発生した。またブロッキング率も高く、これが白斑等の画像ムラの原因となった。

【0076】

【発明の効果】本発明の現像剤の製造方法によると、従来法とは異なり、現像剤の生産性を損なう事なく得られた現像剤は比電荷の変動が改良され、現像剤ライフ全般に渡って、初期使用時から帯電量を安定に維持できる。また本発明の現像剤は低温定着性に優れるトナーを用いているにもかかわらず、表面処理の効果により流動性も改善されるため、ブロッキングも生じることなく、長期に渡って高画質を維持することができる。本発明によると、このブロッキングの発生防止に特に優れた効果を有する。